

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-027968

(43)Date of publication of application : 14.02.1984

(51)Int.Cl.

C09D 3/72
C08J 7/04

(21)Application number : 57-138764

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 10.08.1982

(72)Inventor : MORITA TOSHIAKI
SAKAMOTO HIROSHI
MURAKAMI YOICHI**(54) COATING RESIN COMPOSITION****(57)Abstract:**

PURPOSE: To provide a resin compsn. capable of yielding a coating excellent in prolonged adhesion and solvent resistance to polyolefinic substrates, by incorporating a particular chlorinated polyolefin-modified graft acrylic copolymer and an isocyanate compd.

CONSTITUTION: A coating compsn. which contains an isocyanate compd. and a chlorinated polyolefin-modified acrylic copolymer contg. hydroxyl groups, obtained by copolymn., in the presence of a chlorinated polyolefin (a) with a degree of chlorination of 50wt% or lower, of a vinyl monomeric mixture (b) comprising 1W40wt% hydroxyl group-contg. monomer (b-1), 10W99wt% (meth)acrylate (b-2), and 0W50wt% other monomers copolymerizable therewith (b-3) at a rate of monomeric mixture (b)/ chlorinated polyolefin (a) of 90/10W10/90 (wt. ratio in solid content).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—27968

⑤ Int. Cl.³
C 09 D 3/72
C 08 J 7/04

識別記号
CES

庁内整理番号
6516—4 J
7446—4 F

⑬ 公開 昭和59年(1984)2月14日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 塗料用樹脂組成物

① 特 願 昭57—138764

② 出 願 昭57(1982)8月10日

⑦ 発 明 者 森田俊明
堺市浜寺元町1—66

⑧ 発 明 者 阪本浩
奈良県生駒郡斑鳩町興留9—3

— 5

⑨ 発 明 者 村上陽一

大阪府泉南郡熊取町大久保920—110

⑩ 出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

明 細 書

1. 発明の名称

塗料用樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(A) 50重量%以下なる塩素化率の塩素化ポリオレフィン(n)の存在下に、

水酸基含有単量体(b-1)の1~40重量%、
(メタ)アクリル酸エステル(b-2)の10~99重量%および

その他の共重合可能な単量体(b-3)の0~50重量%から成るビニル系単量体混合物(m)を、

単量体混合物(m)/塩素化ポリオレフィン(n)=90/10~10/90(固形分重量比)なる割合で共重合させて得られる塩素化ポリオレフィン変性水酸基含有アクリル系共重合体と、

(B) イソシアネート化合物

とを必須の成分として含んで成る、ポリオレフィン系基材に対して付着性良好な塗料用樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規にして有用なる塗料用樹脂組成物に関し、さらに詳細には、特定の塩素化ポリオレフィン変性アクリル系グラフト共重合体とイソシアネート系化合物とを

必須の成分として含んで成る、未処理ポリオレフィン成形品またはフィルムなどのポリオレフィン系基材に対してプライマーとしての機能と、ワンコートでも使用することのできる付着性および耐溶剤性とが良好な塗料用樹脂組成物に関する。

従来のアルキド樹脂、アクリル樹脂およびエポキシ樹脂などで形成される塗料は、極性が小さい結晶性のポリオレフィンから得られる成形品またはフィルムなどのポリオレフィン系基材に対しては殆ど付着性を有していない。

かかるポリオレフィン系基材に塗装する方法としては、プライマーとして、たとえばアタクチック・ポリプロピレンの無水マレイン酸変性物またはエチレン・プロピレン系共重合体のマレイン酸変性物などが提示されている。

しかし、これらの変性物はポリオレフィン系基材に対する付着性はよいが、トップコートとの層間付着性が悪く、しかもクリアー塗料として使用した場合には、塗膜が白濁するし、かつ、顔料分散性が著しく悪いといった欠点がある。

また、塩素化ポリオレフィンそれ自体をプライマーとして用い、トップコートにアクリル樹脂などを使用する方法も知られてはいるが、こうした方法はトップコートとの層間付着性、耐溶剤性および長期に亘る耐久付着性が低下す

るといった欠点がある。

さらに、塩素化ポリオレフィンそれ自体をトップコートとして用いることも知られてはいるが、塩膜の硬度および耐溶剤性などが著しく悪くなり、実用性に乏しいといった欠点がある。

ところで、かかるポリオレフィン系基材に対して長期の付着性およびトップコートとの層間付着性を保持し、しかも耐溶剤性および硬度などの塩膜性能を改善しめた塗料用樹脂組成物としては、塩素化ポリオレフィンとアクリル系共重合体とから成る組成物が有効であるが、かかる組成物は次のような問題を包含している。

すなわち、塩素化率が50重量%（以下、単に%と略記する。）以上になると、塩素化ポリオレフィンとアクリル系共重合体との相溶性はよくなるが、形成される塩膜の付着性および耐溶剤性が低下するために、実用的な使用は至極困難であるといえる。

一方、この付着性を向上させるためには塩素化率が50%以下、たとえば35%近辺の塩素化ポリオレフィンを用いることにより、付着性の向上も可能ではあるが、他面において、アクリル系共重合体との相溶性が欠如して塗料の安定性は極めて悪くなり、やはり実用的使用は困難となる。

しかるに、本発明者らは上述した如き種々の欠点の存在

に鑑みて、塩素化率50%以下の塩素化ポリオレフィン変性アクリル系共重合体とイソシアネート化合物との相溶性を良好させるべく鋭意研究の結果、水酸基含有単量体と

（メタ）アクリル酸エステルとを必須の成分化合物とするビニル系単量体混合物を、塩素化ポリオレフィンの存在下に共重合させることにより得られる塩素化ポリオレフィン変性水酸基含有アクリル系共重合体を使用した処、当の相溶性が極めて優れ、しかもポリオレフィン系基材に対する長期の付着性および耐溶剤性に優れた塩膜特性をもった塗料が得られることを見出すに及んで、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は50%以下なる塩素化率の塩素化ポリオレフィン(a)の存在下に、水酸基含有単量体(b-1)の1~40重量%、（メタ）アクリル酸エステル(b-2)の10~99重量%およびその他の共重合可能な単量体(b-3)の0~50重量%から成るビニル系単量体混合物(b)を、単量体混合物(b)/塩素化ポリオレフィン(a)=90/10~10/90（固形分重量比）なる割合で共重合させて得られる塩素化ポリオレフィン変性水酸基含有アクリル系共重合体（以下、塩素化ポリオレフィン変性物(A)と略記する。）と、イソシアネート化合物(B)とを必須の成分として含んで成る塗料用樹脂組成物を提供するものである。

ここで、上記水酸基含有単量体(b-1)として代表的なものにはβ-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、β-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、β-ヒドロキシイソプロピル（メタ）アクリレート、β-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートなどがある。

また、前記（メタ）アクリル酸エステル(b-2)として代表的なものには、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレートなどがある。

さらに、前記その他の共重合可能な単量体(b-3)として代表的なものにはスチレン、酢酸ビニル、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリレート、またはジブチルフマレート、ジメチルマレートもしくはジブチルイタコネートの如き不飽和二塩基酸のジエステル類などがある。

このほかに、酸基やグリシジル基などの官能基を含有する単量体を一部併用することも差し支えなく、かかる単量体の代表的なものとしてはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、グリシジルアクリレート、グリシジ

ルメタクリレート、β-メチルグリシジルメタクリレートなどである。

他方、前記塩素化ポリオレフィン(a)としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテンなどのα-オレフィンの単重合体もしくは共重合体またはこれらのα-オレフィンと他の単量体との共重合体、たとえばエチレン-酢酸ビニル、エチレン-ブタジエン、エチレン-アクリル酸エステルの如き共重合体を塩素化せしめたものが供せられるが、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、塩素化エチレン-プロピレン共重合体、塩素化エチレン-酢酸ビニル共重合体などが好適である。

また、この塩素化ポリオレフィン(a)としてはその塩素化率が50%以下のものを用いるのが好ましく、この塩素化率が50%を越すとポリオレフィン系基材に対する付着性が低下するようになるから好ましくなく、当該塩素化率は付着性、可撓性および硬度などの塩膜性能を考慮して決定され、15~40%なる範囲のものが最も均衡ある塩膜性能の塗料を与えるので特に好ましい。

本発明組成物を得るに当って用いられる前記塩素化ポリオレフィン変性物(A)は、以上に記述された(b-1)と(b-2)との、さらには(b-3)との単量体混合物

(a)を塩素化ポリオレフィン(a)の存在下に共重合せしめて得られるものであるが、このさいの単量体混合物(a)/塩素化ポリオレフィン(a)なる固形分重量比を90/10~10/90、好ましくは85/15~60/40とするのがよい。

塩素化ポリオレフィン(a)が少なくなるとポリオレフィン系基材に対する付着性が低下することになるし、逆に多くなりすぎると塗料の耐溶剤性が著しく低下することになるので、いずれも好ましくない。

また、かかる塩素化ポリオレフィン変性物(A)を得るに当っては公知慣用の重合手段がそのまま採用できるが、その一例を示すならば60~100℃の重合温度で、ラジカルを発生する重合開始剤、たとえばベンゾイルパーオキシドまたはアゾビスイソブチロニトリルを用いて溶液重合を行うことにより達せられる。

本発明組成物を得るに当って用いられる前記イソシアネート化合物として代表的なものにはトリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどのジイソシアネート類や、これらのジイソシアネート類と多価アルコール類との付加体などがあるが、より好ましくは、ビュレット構造を有するヘキサメチレンジイソシアネートの誘導体としての「デュラネート24A-100」(旭化成工業株式会社製)や「デスモジュールN」

た種々の構造物に対してトップコートとして用いてもよい。

あるいは、ポリオレフィン製フィルムの印刷適性向上のためにプライマーとして用いてもよいし、一部印刷インキ用のバインダーとして用いてもよい。

本発明組成物は、このようにポリオレフィン系基材、たとえばエチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテンなどの α -オレフィンの単独重合体もしくは共重合体またはこれらの α -オレフィンと他のビニル系単量体と共重合体の成形品もしくはフィルムまたはその他の各種基材への塗装に適用できるものであり、とくに酸化チタン、タルク、またはシリカなどの如き各種の充填剤が配合されたポリオレフィン製成形品に対して優れた付着性を示すものである。

本発明の塗料用組成物はクリヤーのまま塗装用に供されてもよいし、顔料またはレベリング剤を配合させてエナメル塗料として供されてもよい。

次に、本発明を参考例、実施例および比較例により具体的に説明するが、部および%は特に断りのない限りはすべて重量基準であるものとする。

参考例1(塩素化ポリオレフィン変性物(A)の調製例)

攪拌機および冷却器を具備した反応器に、「ハードレン14 LLB」(東洋化成工業株式会社製の塩素化ポリオレフィン；

(西ドイツ国バイエル社製品)など、あるいはヘキサメチレンジイソシアネートとシアヌル酸との付加体としての「コロネートEP」(日本ポリウレタン工業株式会社製)などである。

而して、本発明組成物は前記したそれぞれ塩素化ポリオレフィン変性物(A)とイソシアネート化合物(B)とを必須の成分として含んで成るものであるが、これら必須成分の配合量は、(B)成分中におけるイソシアネート基数/(A)成分中における水酸基数なる比が0.5/1~1.2/1の範囲となるような割合が好ましく、この範囲をはずれると耐溶剤性および耐侯性に優れた塗膜が得られなくなる。

かくして得られた本発明の組成物は、優れた相溶性を有すると共に、長期に亘る付着性、トップコートとの層間付着性および耐溶剤性にも優れた塗膜性能を有するものであるが、さらに付着性を一層強化させるために、必要ならば未変性の塩素化ポリオレフィンを本発明組成物に添加してもよい。

本発明組成物はこのように優れたものであるから、種々のポリオレフィン系基材への塗装用組成物として広範囲に利用できるものであり、たとえばポリオレフィン成形品に対する塗装においてプライマーとして用いてもよいし、ま

塩素化率=28%、固形分含有率=30%)の50部およびトルエンの80部を仕込んで器内温度を80℃に昇温し、そこへメチルメタクリレート70部、イソブチルメタクリレート9部、 β -ヒドロキシエチルメタクリレート5部およびメタクリル酸1部から成るビニル系単量体混合物と、35部のトルエンに0.4部のアゾビスイソブチロニトリルを溶解させた溶解物とを3時間に亘って滴下させ、以後も同温度に10時間保持させて固形分含有率(以下、NVと略記する。)40.8%なる塩素化ポリオレフィン変性物(A-1)を得た。

参考例2(同上)

塩素化ポリオレフィンの使用量を66.6部に變更させる一方、メチルメタクリレートの量を65部に變更し、かつ、23.4部のトルエンに0.5部のアゾビスイソブチロニトリルを溶解させた溶解物を用いるように變更させた以外は、参考例1と同様にしてNV40.2%なる塩素化ポリオレフィン変性物(A-2)を得た。

参考例3(同上)

メチルメタクリレートおよび β -ヒドロキシエチルメタクリレートの量を60部および10部に變更させる一方、30部のトルエンに0.4部のアゾビスイソブチロニトリルを溶解させた溶解物を用いるように變更させた以外は、参

考例1と同様にしてNV40.5%なる塩素化ポリオレフィン変性物(A-3)を得た。

参考例4(同上)

「ハードレン14LLB」の代りに、37.5部の「スーパークロン507」(山陽国策パルプ製塩素化ポリプロピレン:塩素化率=60%:NV=40%)を用いる一方、47.5部のトルエンに0.4部のアゾビスイソブチロニトリルを溶解させた溶解物を用いるように変更させた以外は、参考例1と同様にしてNV40.5%なる比較対照用の塩素化ポリオレフィン(A'-1)を得た。

参考例5(同上)

β -ヒドロキシエチルメタクリレートに、同量のアクリロニトリルを使用するように変更させた以外は、参考例3と同様にしてNV40.8%なる比較対照用の塩素化ポリオレフィン変性物(A'-2)を得た。

実施例1~4および比較例1、2

第1表に記載されるような配合割合で、塩素化ポリオレフィン変性物と酸化チタンとをサンドミルで練肉したのち、イソシアネート化合物を配合し、シンナーで岩田カップで15秒となるように粘度調節を行って各種の塗料を調製した。

次いで、これらの各塗料を各別に「ノーブレンBC-3B」

(三亜酸化鉬製のポリプロピレン)から製した厚さ3mmのシートにスプレー塗装し、しかるのち80℃で30分間強制乾燥せしめた。

これらの各塗料のポリオレフィン系基材に対する付着性(初期付着性)と、これら各塗膜を6ヶ月間放置させたのちのゴバン目テスト(耐久付着性)と、各塗膜の耐ガソリン性および耐アルコール性を、まとめて同表に示す。

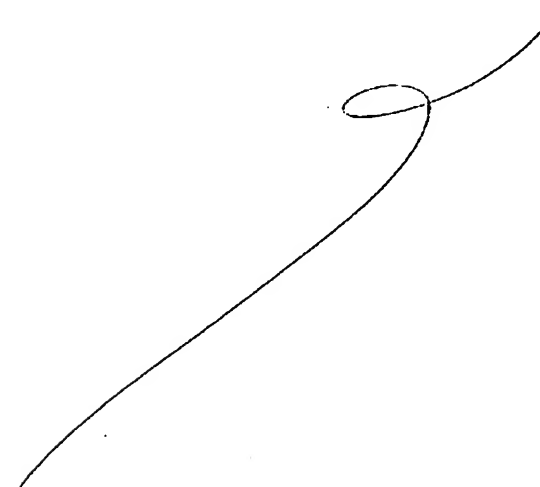


表 1

試料	配合割合	粘度 (cP)				初期付着性		耐久付着性		耐ガソリン性		耐アルコール性	
		1	2	3	4	1	2	1	2	1	2	1	2
塩素化ポリオレフィン(A-1)	100				100								
"(A-2)		100											
"(A-3)			100										
"(A'-1)				100				100					
"(A'-2)									100				
「デュラコート24-A-100」	2.7			5.4		2.7		2.7	2.7				
「コロネートEH」			3.0		3.0								
「タイベーターR-820」*				28.4				28.4					
付着性	初期		100/100					30/100	70/100				
	6ヶ月後		100/100					0/100	0/100				
耐ガソリン性				良						良	良	良	良
耐アルコール性				良						良	良	良	良

* 石原重信製のルチル型酸化チタン

特許出願人 大日本インキ化学工業株式会社